

Single-phase process for prodn. of fatty acid methyl esters from mixtures of triglycerides and fatty acids**Publication number:** CN1370140**Publication date:** 2002-09-18**Inventor:** BOOCOCK DAVID GAVIN BROOKE (CA)**Applicant:** BOOCOCK DAVID GAVIN BROOKE (CA)**Classification:****- international:** **C07C67/03; C07C67/08; C07C67/00;** (IPC1-7):
C07C67/08; C07C67/03; C07C69/52; C10L1/00**- european:** C07C67/03; C07C67/08**Application number:** CN20000811749 20000815**Priority number(s):** CA19992280289 19990818**Also published as:**

WO0112581 (A1)

EP1206437 (A1)

MXPA02001636 (A)

EP1206437 (A0)

EP1206437 (B1)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for CN1370140

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 67/08

C07C 67/03 C07C 69/52

C10L 1/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00811749.7

[43] 公开日 2002 年 9 月 18 日

[11] 公开号 CN 1370140A

[22] 申请日 2000.8.15 [21] 申请号 00811749.7

[30] 优先权

[32] 1999.8.18 [33] CA [31] 2,280,289

[86] 国际申请 PCT/CA00/00930 2000.8.15

[87] 国际公布 WO01/12581 英 2001.2.22

[85] 进入国家阶段日期 2002.2.19

[71] 申请人 戴维·加维·布鲁克·布考克

地址 加拿大安大略省

[72] 发明人 戴维·加维·布鲁克·布考克

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 黄 健

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 由甘油三酸酯与脂肪酸的混合物制备脂肪酸甲基酯的单相方法

[57] 摘要

一种用于脂肪酸和甘油三酸酯混合物酯化的方法，该方法包括形成脂肪酸和甘油三酸酯在醇中的单相溶液，所述的醇选自甲醇和乙醇，所述醇与甘油三酸酯比例是 15: 1 至 35: 1。该溶液还包括用以形成单相的一定量的共溶剂。在第一步骤中，添加用于脂肪酸酯化的酸催化剂。一段时间之后，酸催化剂被中和，并添加用于甘油三酸酯交换的碱催化剂。再经过一段时间，从该溶液中分离酯。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1、一种用于脂肪酸和甘油三酸酯混合物酯化的单相方法，包括：

(a) 形成所述脂肪酸和甘油三酸酯、醇、酸催化剂和共溶剂的溶液，其温度低于该溶液的沸点，所述的醇选自甲醇和乙醇或其混合物，所述醇与
5 与所述甘油三酸酯和脂肪酸的比例范围是 15:1 至 35:1，共溶剂的量应能有效地形成单相；

(b) 静置该溶液一段时间，使脂肪酸进行有效的被酸催化酯化；

(c) 中和酸催化剂，并添加用于所述甘油三酸酯的酯交换的碱催化剂；和

10 (d) 再经过一段时间之后，从所述溶液分离酯。

2、根据权利要求 1 的方法，其中该溶液含少于 1wt. % 的水。

3、根据权利要求 2 的方法，其中该溶液含少于 0.5wt. % 的水。

4、根据权利要求 2 的方法，其中醇是甲醇。

5、根据权利要求 2 的方法，其中醇是乙醇。

15 6、根据权利要求 2 的方法，其中醇是乙醇和甲醇的混合物。

7、根据权利要求 2 的方法，其中酸催化剂是无水硫酸。

8、根据权利要求 2 的方法，其中碱催化剂选自氢氧化钠和氢氧化钾。

9、根据权利要求 7 的方法，其中 (a) 中的溶液用碱金属化合物中和形成硫酸盐。

20 10、根据权利要求 9 的方法，其中碱金属化合物是碳酸钠或碳酸钾。

11、根据权利要求 4 的方法，其中醇与脂肪酸加甘油三酸酯的摩尔比范围是 20:1 至 30:1。

12、根据权利要求 11 的方法，其中醇与脂肪酸加甘油三酸酯的摩尔比

范围是 25:1 至 30:1.

13、根据权利要求 11 的方法，其中甘油三酸酯的脂肪酸部分是 C_{16} 或更高。

14、根据权利要求 11 的方法，其中甘油三酸酯选自牛油、椰子油、玉米油、棉子油、猪油、橄榄油、棕榈油、棕榈仁油、花生油、豆油、亚麻子油、桐油、向日葵油、红花油、低芥酸菜籽油、菜籽油、芝麻油、巴巴苏仁油、紫苏油、奥气油、鱼油、鲱油、蓖麻油、乌桕油、麻风果油、Cuphea 子油、微藻油、细菌油和霉菌油。

15、根据权利要求 11 的方法，其中共溶剂是环醚。

16、根据权利要求 11 的方法，其中共溶剂选自四氢呋喃、1,4-二恶烷、二乙醚、甲基叔丁基醚和二异丙醚。

17、根据权利要求 11 的方法，其中温度范围是 15 至 65°C。

18、根据权利要求 11 的方法，其中温度至少是 50°C。

19、根据权利要求 11 的方法，其中温度至少是 60°C。

20、根据权利要求 11 的方法，其中酯的回收率至少是 99%。

21、权利要求 1 的方法是连续加工的形式。

22、一种生物燃料包括甘油含量少于 0.40wt. % 的酯，所述酯是通过权利要求 1 的方法获得的。

23、根据权利要求 22 的生物燃料，其中甘油含量少于 0.23wt. %。

说明书

由甘油三酸酯与脂肪酸的混合物制备脂肪酸甲基酯的单相方法

发明领域

5 本发明涉及由甘油三酸酯与脂肪酸的混合物制备脂肪酸甲基酯。具体地说，本发明涉及一种由甘油三酸酯和脂肪酸的混合物制备脂肪酸甲基酯的单相方法，其针对一种两步方法。该方法不需要在制备过程的中间步骤中对任何相进行分离。

10 发明背景

通过植物油的酯交换形成酯，特别是甲基酯受到了广泛的关注，主要因为这种酯可以被用作“生物燃料”或“生物柴油机”。生物燃料是源自可再生资源的燃料，所述的可再生资源例如是天然的脂肪和油。这样的脂肪和油可以从多种动植物中获得。生物柴油机涉及对柴油机燃料的具体应用。

15 油或脂肪的主要成分是脂肪酸甘油三酯，其中三个长链脂肪酸部分与一个甘油部分通过酯键连接，特别是当脂肪和油是植物油时更是如此。脂肪和油的其它来源含有相当量的脂肪酸。这样的脂肪酸可以包括月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸和亚油酸。

20 在欧洲制造了许多设备用于生物燃料的制备，且在其它国家也设计出了类似的设备。

通过将甘油三酸酯与甲醇在植物油中进行碱催化反应形成植物油甲基酯的反应是一种两相反应，且公知该反应进行得很慢。通过采用非活性共溶剂使慢反应速率的问题得到部分解决，这是因为导致了两相系统转变成了单相系统。简单醚，例如，四氢呋喃（THF）和甲基叔丁基醚（MTBE）是

25

特别好的共溶剂，如加拿大专利申请 2,131,654 中所述，其公开于 1996 年 3 月 9 日。在该专利中公开了醇与甘油三酸酯的摩尔比率至少是 4.5:1，更优选至少是约 6:1，一般的比率是 6:1 至 8:1。该反应在 D.G.B. Boocock 等人的《生物量和生物能》(Biomass and Bioenergy) Vol.11, No.1 第 5. 43-50 页 (1996) 中有进一步的论述。

在加拿大专利申请 2131654 中，描述了游离脂肪酸是脂肪和油中特别麻烦的成分。特别是在脂肪酸存在的情况下，使用碱催化剂试图进行油(甘油三酸酯)的酯交换时，游离脂肪酸通过碱催化剂的中和作用形成脂肪酸盐。

10 Kawahara 等人的 US 4,164,506，公开了一种方法，其包括 (a) 在酸催化剂存在的情况下，游离脂肪酸的酯化作用；(b) 将产生的混合物分离成脂肪层和醇层，以便于获得精练的脂肪层，和 (c) 接着将该脂肪层用碱催化剂进行酯交换。

15 Stem 等人的 US 4,695,411 公开了一种多步骤反应，其包括在 1-60% 水存在下酸与醇的酯交换，且分离获得的甘油相，降低剩余酯相的游离酸度，然后在碱催化剂存在下进行酯交换。

Jeromin 等人的 US 4,698,186 公开了一种在酸性阳离子交换树脂存在下，通过与醇的酯化作用而降低脂肪和油的游离酸含量的方法。

20 Basu 等人的 US 5,525,126 中教导了通过使用乙酸钙/乙酸钡催化剂将脂肪和油混合物进行酯化。然而，该方法需要升高温度(超过 200℃)和压力(约 500psi)。反应时间(3 小时)很长。这些条件使得该方法是不切实际和不经济的。

25 Foglia 等人的 US 5,713,965 教导了使用脂肪酶使甘油三酸酯和游离脂肪酸混合物进行酯交换的内容。该反应需要 4-16 小时来达到 95% 的转化率，这对于工业生产是不实际的。

因此，需要对由脂肪酸和甘油三酸酯的混合物制备脂肪酸甲基酯的方

法进行改善。特别是需要以快速、完整和对于资金和操作成本来说成本合算的方式将脂肪酸和甘油三酸酯转化成相应酯的方法。这样的方法对于工业应用是有优势的。

5 发明概述

现在已经实现了由甘油三酸酯和脂肪酸的混合物制备脂肪酸甲基酯的方法。

因此，本发明的一个方面是提供一种使脂肪酸与甘油三酸酯混合物实现酯化的单相方法，包括：

- 10 (a) 形成所述脂肪酸和甘油三酸酯、醇、酸催化剂和共溶剂的溶液，其温度低于该溶液的沸点，所述的醇选自甲醇和乙醇或其混合物，所述醇与所述甘油三酸酯和脂肪酸的比例是 15:1 至 35:1，共溶剂的量以能有效地形成单相计；
- (b) 静置该溶液一段时间，使脂肪酸进行有效的酸催化酯化；
- 15 (c) 中和酸催化剂，并添加用于实现所述甘油三酸酯的酯交换的碱催化剂；和
- (d) 再经过一段时间之后，从所述溶液分离酯。

在本发明优选的实施方案中，甘油三酸酯选自牛油、椰子油、玉米油、棉籽油、猪油、橄榄油、棕榈油、棕榈仁油、花生油、豆油、亚麻子油、
20 桐油、向日葵油、红花油、低芥酸菜籽油、菜籽油、芝麻油、巴巴苏仁油、紫苏油、奥气油、鱼油、鲱油、蓖麻油、乌桕油、麻风果油、Cuphea 籽油、微藻油、细菌油和霉菌油。

在本发明的另一个实施方案中，共溶剂选自四氢呋喃、1,4-二恶烷、二乙醚、甲基叔丁基醚和二异丙醚。

25 在本发明另一个实施方案中，该方法是连续方法。

附图简述

本发明通过如附图所示的实施方案进行说明，其中

图 1 是根据现有技术，在甲醇分解过程中氢氧离子浓度随时间消耗示意图，和

5 图 2 是根据现有技术和本发明，豆油和椰子油的一相甲醇分解示意图。

发明详述

本发明涉及在脂肪酸存在的情况下，由脂肪和油形成酯。特别是本发明涉及由甘油三酸酯和脂肪酸的混合物制备酯。虽然本文着重论述的是甲
10 基酯的形成，其是优选的实施方案，但是酯化反应的进行，可以采用甲醇或乙醇或其混合物。甲醇在 64.5℃ 沸腾，乙醇在 78.3℃ 沸腾。在本文中本发明着重描述有关甲醇的使用。

本发明提供脂肪酸和甘油三酸酯的混合物转化的单相方法。在该方法中，脂肪酸通过与甲醇的酸催化反应被转化成甲基酯。该溶液随后被中和，
15 并加入碱以催化甘油三酸酯与甲醇的反应，来形成甲基酯。全部反应在同一相中进行，不需要相分离的步骤。

可以使用宽范围的脂肪酸和甘油三酸酯的混合物，包括混合物中较少量的脂肪酸至混合物中较少量的甘油三酸酯。

在本发明的方法中，形成了脂肪酸甘油三酸酯和脂肪酸混合物的单相
20 溶液。该甘油三酸酯和脂肪酸与醇混合，即与甲醇或乙醇或其混合物混合，醇：（甘油三酸酯和脂肪酸）的比例范围是 15:1 至 35:1。添加共溶剂以有效形成单相溶液。在分离步骤中先加入酸催化剂，随后加入碱催化剂。该反应溶液应含少于约 1wt. % 的水，优选少于 0.5wt. % 的水。

脂肪酸和甘油三酸酯的混合物优选与醇以反应的第二阶段，即甘油三
25 酸酯被碱催化转化成甲基酯所需的比例混合。优选以同样的原因同时添加共溶剂。添加甲醇与合适量的共溶剂，甲醇与脂肪酸甘油三酸酯的摩尔比

率是 15:1 至 35:1, 实现在该反应中的碱催化步骤中甘油三酸酯至甲基酯的转化率和转化速率得到确实的提高。优选的摩尔比是 20:1 至 30:1, 最优选 25:1 至 30:1。在本文的实施例部分将举例说明碱催化步骤中获得的提高的转化率和转化速率。相信使用这样的摩尔比和共溶剂也有利于该反应的酸催化步骤。

形成甲基酯的组合物是甘油三酸酯和脂肪酸的混合物。这样的混合物可由多种来源获得, 例如餐馆、肉加工操作和源自损坏的油料种子的油。虽然该混合物可以用其它甘油三酸酯和/或脂肪酸补充, 但本发明特别涉及使用含脂肪酸的甘油三酸酯源。

10 甘油三酸酯补充来源的实例包括牛油、椰子油、玉米油、棉子油、猪油、橄榄油、棕榈油、棕榈仁油、花生油、豆油、亚麻子油、桐油、向日葵油、红花油、低芥酸菜籽油、菜籽油、芝麻油、巴巴苏仁油、紫苏油、奥气油、鱼油、鲱油、蓖麻油、乌柏油、麻风果油、Cuphea 籽油、微藻油、细菌油和霉菌油。虽然一系列的植物油可以用于本发明方法, 优选使用具有至少 16 个碳原子的植物油, 即脂肪酸部分是 C_{16} 或更高的甘油三酸酯。

15 该反应的第一阶段需要酸催化剂, 该第一阶段是由脂肪酸形成甲基酯的阶段。优选催化剂在溶液中可溶, 而最优选催化剂是硫酸。其它酸催化剂的实例包括盐酸和三氟乙酸。

20 由脂肪酸形成甲基酯的过程优选在大气压下进行, 且温度是 60 - 65 $^{\circ}\text{C}$, 即接近甲醇的沸点。

添加的共溶剂的量至少应足以形成醇、脂肪酸、脂肪酸甘油三酸酯和共溶剂的单相溶液。该共溶剂优选与醇和脂肪酸甘油三酸酯源可完全溶混。该共溶剂优选具有低于约 120 $^{\circ}\text{C}$ 的沸点, 以便于在反应完成之后去除溶剂。更优选, 该共溶剂的沸点近似于醇的沸点。优选的共溶剂是环醚, 该环醚具有能够与水和醇形成氢键的亲水氧原子, 和能够增溶许多有机化合物的疏水烃部分。共溶剂的实例是环醚例如四氢呋喃 (THF)、1,4-二恶

烷、二乙醚、甲基叔丁基醚和二异丙醚。

共溶剂优选是无水的。相比于使油或脂肪增溶到满意程度所需的量，共溶剂添加的量可以更大。

5 最优选的共溶剂是 THF，特别是对于甲醇分解，因为未反应的甲醇和 THF 可以被共蒸馏，并在反应结束时回收利用。共溶剂的需要量根据脂肪酸甘油三酸酯的具体来源、所使用的醇和共溶剂来确定。

在例如大约 30-60 分钟的一段时间之后，通过添加碱来中和该溶液。在本发明优选的实施方案中，在脂肪酸转化至甲基酯中所用的酸用无水碳酸钠或导致硫酸钠形成（如果该酸是硫酸）的化合物来中和。水是作为反
10 应第一阶段的副产品而形成，在水存在的情况下，硫酸钠形成水合物。因此，将水从反应混合物中去除。游离水的量应减少到小于约 1wt. %，如果需要，优选小于 0.5wt. %。

虽然可以使用相应的甲氧基金属，但碱催化剂一般是氢氧化钠或氢氧化钾。出于安全性因素的考虑，优选氢氧化物。可以使用其它可溶和不溶
15 的碱催化剂。

碱催化剂应基本上是无水的，且优选在基本上无水的条件下贮藏。还应避免碱催化剂和空气的长时间接触，因为水和二氧化碳会使催化剂的效力减少。

反应的所有步骤在低于溶剂和共溶剂的沸点下进行。对于在 THF（沸点
20 67℃）存在下的甲醇分解，温度应不超过约 65℃，即甲醇的沸点。然而，对于在 THF（沸点 67℃）存在下的使用乙醇（沸点 78℃）的乙醇分解，温度应不超过约 67℃。可以采用一定范围的温度。例如，可以采用低于 65℃ 的温度，包括等于或低于环境温度（15℃）。然而，较高的温度确实提高反应速率，优选温度是至少 50℃，特别是至少 60℃，且优选 60-65℃。根
25 据所用的醇和共溶剂，优选在较高的温度例如 50-65 或 78℃ 实施酸催化步骤。在酸催化和碱催化步骤之间，不需要将反应冷却。该反应基本上无需

对反应混合物进行搅拌。

两种催化剂优选以溶液的形式添加进反应混合物，既可以溶于在反应中使用的醇，也可以溶于醇/共溶剂混合物。对于碱催化剂的溶解，加热和搅拌是必要的。优选将催化剂的醇溶液快速添加进反应混合物中。

- 5 如本文举例说明的那样，甘油三酸酯通过碱催化转化成酯是快速的，几分钟内可以获得高转化率，这取决于反应物和反应条件。

在反应完成之后，在反应混合物中剩余的醇例如甲醇，和共溶剂例如四氢呋喃（THF）被分离，例如，通过蒸馏或闪蒸。这样的蒸馏或闪蒸可以在大气压下或减压下进行。在去除醇和共溶剂过程中，形成甘油相。已经
10 发现在甘油层分离之前，醇和共溶剂可以被共蒸馏，基本上没有任何逆酯交换发生。

甘油相的分离可以通过例如，在重力作用下或更优选在离心分离进行。

- 该反应混合物的其余层主要包括脂肪酸酯。该获得的脂肪酸酯一般的
15 沸点基本上高于共溶剂或醇的沸点。

在反应后剩余的氢氧离子可以在共溶剂和过量的醇蒸馏之前通过添加的酸中和。

- 如本文举例说明的那样，使用本发明方法，可以获得高产率，即大于99%。如果获得的产品含痕量残留的甘油单酯或甘油二酯，可以除去这样的
20 残留。一种去除的方法是采用吸附剂。吸附剂的实例包括矾土、硅胶和其它硅基吸附剂例如 Fluorosil™ 吸附剂。在本发明的实施方案中，得到的产品通过吸附剂柱处理。

- 在工业生产中，优选在反应结束时对共溶剂和过量的醇进行共蒸馏，以便于回收重复利用。该催化剂可以接着被溶解于共溶剂/醇溶液中，并被添
25 加到含甘油三酸酯源的反应容器中。如果需要可添加额外的醇和/或共溶剂。反应器中的反应物被混合后，搅拌可以停止。

优选净化的酯含不超过 0.25wt.%的总甘油（包括甘油单酯和甘油二酯）和不超过 0.03wt.%的游离甘油。在生物燃料中含有甘油会阻塞柴油机喷射器。甘油是有价值的反应副产品，且具有许多用途例如用于树脂、药物、肥皂和食品。

- 5 本发明方法可以以间歇加工、连续加工或间歇和连续加工结合的方式操作。后者是优选的，酸催化步骤是该方法的间歇部分，因为该方法的酸催化步骤比该方法的碱催化步骤反应慢。优选以连续方法操作该方法。该方法可以在一定温度范围内进行操作，如上所述包括环境温度和升高的温度。该方法的至少一部分，即特别是碱催化步骤，可以在世界上的许多地方
10 的室外环境温度下进行操作，或者在较冷的地区在常规的室内温度下进行。在对酸催化步骤而言是优选温度的情况下，进行整个方法的操作会提高反应速率。

本发明方法提供由脂肪酸和脂肪酸甘油三酸酯至脂肪酸酯的快速转化，所述的脂肪酸酯具有多种用途。特别优选的用途是作为生物燃料或生
15 物柴油机。

目前正在被予以评估的对于生物柴油机的 ASTM 标准，包括了对于总甘油最高 0.40wt.%的要求。对于这样的计算，以甘油单酯（MG）、甘油二酯（DG）或甘油三酸酯（TG）形式存在的甘油必须被转化成甘油的相应数量。根据具体的植物油，转化因数是不同的。对于豆油，对甘油量的转化因数是甘油单酯为约 0.25，甘油二酯为约 0.14，而甘油三酸酯为约 0.10。德国
20 生物柴油机标准 DIN V 51606 规定了甘油的上限是 0.23%（wt）。

本发明通过下述实施例进行举例说明：

实施例 1

- 25 本实施例描述了脂肪酸甘油三酸酯至甲基酯的转化，即该方法的碱催化步骤。以豆油的酯交换作为例子，根据加拿大专利申请 2131654 所代表的

现有技术，甲醇与油采用 6:1 的摩尔比，并采用更高的比例。

豆油是食品级产品，并由 Sunfresh Ltd. 加拿大，安大略，多伦多的 President's Choice™ 获得。溶剂如下：甲醇（无水，99+%）、四氢呋喃（无水，99+%）、甲基叔丁基醚（无水，99+%）、双（三甲基甲硅烷基）三氟乙酰胺（BSTFA，99+%）、吡啶（无水，99+%）、分析级氢氧化钠（98%）、浓盐酸和无水硫酸钠，均得自 BDH Inc.（加拿大，安大略，多伦多）。

酯交换的甲基化产品的气相色谱分析在设有一个柱上注射器、一个火焰离子化检测器（FID）和一个用 $0.25\mu\text{m}$ 的 100% 聚甲基硅氧烷膜涂敷的 BD-1 熔凝硅石毛细管柱（内径， $2\text{m}\times 0.25\text{mm}$ ）的惠普（Palo Alto, CA）5880A 系列气相色谱仪上进行。

对于豆油的酯交换，将 100g 豆油和 45ml 无水 THF 置于装备有磁力搅拌器的 500ml 平底烧瓶中，并搅拌该混合物。接着加入氢氧化钠 [1.0g (相当于豆油的 1.0wt%)] 的甲醇 [28ml (甲醇与油的比是 6:1)] 溶液，再连续搅拌 20s。在 3、5、10、20、30、60 和 120 分钟将反应混合物样品取出，并马上放入 125ml 的装有 20ml 水的 Erlenmeyer 烧瓶中使其骤冷。酯遗留在反应混合物的上部有机层中，由此使水相中的氢氧离子可滴定。

向各个小瓶中添加无水硫酸钠以吸收痕量水分。样品接着被衍生用于气相色谱分析。为了通过气相色谱（GC）确定终产品中存在的甘油单酯和甘油二酯的量，有机物料的衍生是必需的。对于气相色谱分析，甘油单酯和甘油二酯挥发是充分的：添加 BSTFA 试剂使其更易挥发，以便于能够被气相色谱检测。

为了衍生，分别将无水吡啶（0.4mL）和 BSTFA 试剂（0.2mL）添加进含酯交换产物（100mg）的各 20mL 的小瓶中。这些小瓶接着被盖上盖子，摇动并放入 65°C 的水浴中持续 20 分钟，并偶尔进行搅拌。在加热之后，将样品从水浴中取出，冷却至室温，并使用 THF（4.4mL）稀释。这些样品接着被注射进气相色谱仪中，以获得甲基酯的转化率相对于时间的曲线图。

在一相甲醇分解反应中的氢氧化物浓度的改变直接在室温（23℃）下被测出。除了如上所述以外，使用豆油、甲醇和四种不同浓度的氢氧化钠催化剂（1.1、1.3、1.4 和 2.0wt. %）进行许多的酯交换反应。包括甲醇与豆油摩尔比（6:1）的所有其它实验条件与上述用于豆油的一样。

- 5 如图 1-2 显示出得到的结果。对于在 23℃（甲醇/油摩尔比是 6:1，和基于油 1.0wt. % 的氢氧化钠）豆油的一相甲醇分解，典型的氢氧化物消耗曲线图如附图 1 所示。对于豆油的甲基酯的生成如图 2 中所示。使用 1.3wt. % 氢氧化钠的豆油的结果也显示在附图 2 中。

- 10 使用上述工序，对采用甲醇/豆油为 8:1 的反应与甲醇/豆油为 6:1 的反应进行比较。结果发现，摩尔比为 8:1 的反应，一个小时之后得到的酯含量是 97.5wt %，与之相比摩尔比为 6:1 的反应是 93.7wt %。然而，四小时之后的酯含量基本上不变。

- 15 为了进一步说明碱催化步骤，采用比上述例举的常规的 6:1 的比例更高的甲醇与豆油摩尔比（25:1、27:1、28:1、35:1 和 40:1）再进行许多的实验。使用 1.0wt. % 氢氧化钠作催化剂。

通过使用浊点方法，确定不同的甲醇与油摩尔比组合在单相中获得该混合物所需的 THF 的量。该比例如表 1 中所示。

表 1 用于甲醇与豆油¹不同摩尔比例的甲醇与四氢呋喃（THF）的体积

摩尔比例	甲醇体积 (mL)	THF 的体积 (mL)
25:1	23.3	20.0
27:1	25.2	22.0
28:1	26.2	25.0
35:1	32.8	26.0
40:1	37.3	28.0

- 20 ¹油的体积在所有情况下是 23mL。

改变甲醇与甘油三酸酯的比例和共溶剂的量，重复上述反应过程。

得到的结果如表 2 中所示。表 2 显示出具有比常规 6:1 比例更高的甲醇与油摩尔比例的豆油的酯交换反应。这些结果在图 2 中作了进一步图示。

表 2

5 采用不同的甲醇/油摩尔比例和 1.0wt % NaOH 催化剂的豆油与甲醇酯交换反应获得的产品中甲基酯的组成

时间 (分钟)	在不同甲醇/油摩尔比下的甲基酯 (%)				
	25:1	27:1	28:1	35:1	40:1
1	83.3	82.0	80.6	73.6	63.7
2	89.3	90.9	89.5	88.2	79.7
3	90.2	95.3	95.1	91.8	86.2
4	91.3	98.2	97.1	95.7	95.5
5	94.7	98.3	98.0	96.2	95.0
7	NA ²	99.4	99.2	NA	NA

²NA=没有

表 2 的结果显示出将甲醇与油的比例提高到 15:1 至 35:1, 且特别是 25:1 至 30:1 范围内, 甲基酯的量得到了显著的提高。特别是只在 7 分钟的时间里, 在 27:1 和 28:1 分别显示出 99.4% 和 99.2% 的转化率。相比使用上述
10 现有技术工艺, 转化率显著的提高而反应时间更短。

实施例 2

本实施例例举了本发明基于自助餐厅获得的废料产物的方法。该废料
15 产物含 14wt. % 的脂肪酸。

在该方法的第一步骤中, 将 100g 自助餐厅废料样品与 118.7mL 无水甲醇、80mL 无水四氢呋喃 (THF) 和 2.0g 的 2wt % 硫酸在 500 mL 两颈圆底烧瓶中混合, 该烧瓶装有冷凝器、温度计和氯化钙保护管。该混合物在 60℃ 加热 45 分钟。

20 在该方法的第二步中, 将氢氧化钠溶液 (2.72g 氢氧化钠溶于 6.9mL

无水甲醇中)加入烧瓶中,并让该混合物在同样的温度下,放置 10 分钟。对于中和无机酸和源自第一步骤中未反应的脂肪酸,并且催化该酯交换反应,一定量的氢氧化钠是必需的。

采用 70℃的水浴在减压下在旋转蒸发器中将溶剂去除。在烧瓶底分离出的甘油层和上层(甲基酯)倾泻进一个含 400mL 1N 盐酸的 1L 分液漏斗中。剧烈摇动该混合物,并静置 15 分钟。将水性部分丢弃,并用蒸馏水(4 × 250mL)将有机层清洗四遍。再次将水层丢弃,使用(~100℃)水浴,并在减压下在旋转蒸发器中干燥有机层。

在用 BSTFA[双(三甲基甲硅烷基)三氟乙酰胺]试剂衍生之后,产品的纯度用气相色谱法检验。该产品含 99.24%的甲基酯和 0.52%的甘油单酯。没有检测出甘油二酯和甘油三酯。

实施例 3

本实施例例举了本发明基于 50:50 (w/w) 的豆油和棕榈酸混合物的方法。

在该方法的第一步骤中,将 100g 含豆油和棕榈酸(50:50w/w)的样品与 135mL 无水甲醇、69.5mL 无水四氢呋喃(THF)和 2.0g 的 2wt. % 硫酸在 500 mL 两颈圆底烧瓶中混合,该烧瓶装有冷凝器、温度计和氯化钙保护管。该混合物在 60℃加热 45 分钟。

在该方法的第二步中,将氢氧化钠溶液(2.74g 氢氧化钠溶于 7.0mL 无水甲醇中)添加进烧瓶中,并让该混合物在同样的温度下,放置 10 分钟。对于中和无机酸和任何未反应的脂肪酸,并且催化该酯交换反应,一定量的氢氧化钠是必要的。

采用 70℃的水浴,并在减压下在旋转蒸发器中将溶剂去除。在这种情况下,由于存在棕榈酸甲基酯,其熔点是 32-34℃,所以不分离甘油层。将全部混合物熔化并转移至 1L 含 400mL 1N 盐酸的分液漏斗中。剧烈摇动

实施例 5

本实施例例举了本发明基于含 97% 脂肪酸的集油器 (grease trap) 废料的方法。

在该方法的第一步骤中，将 100g 已经通过融化从水相分离的的处理后
5 集油器废料样品与 134.5mL 无水甲醇、40mL 无水四氢呋喃 (THF) 和 2.0g 的 2wt% 硫酸在 500 mL 两颈圆底烧瓶中混合，该烧瓶装有冷凝器、温度计和氯化钙保护管。该混合物在 60℃ 加热 45 分钟。

在该方法的第二步骤中，将氢氧化钠溶液 (2.86g 氢氧化钠溶于 7.3mL 无水甲醇中) 添加进烧瓶中，并让该混合物在同样的温度下，放置 10 分钟。
10 对于中和无机酸和任何未反应的脂肪酸，并且催化该酯交换反应，一定量的氢氧化钠是必要的。

采用 70℃ 的水浴，并在减压下在旋转蒸发器中将溶剂去除。将烧瓶底的甘油层分出，并将上层 (甲基酯) 倾泻进 1L 含 400mL 1N 盐酸的分液漏斗中。剧烈摇动该混合物，并放置 6 小时。将水性部分丢弃，并用热蒸馏水
15 (4 × 250mL) 将有机层清洗四遍。再将水性层丢弃，使用 (~100℃) 水浴，并在减压下在旋转蒸发器中干燥有机层。

在用 BSTFA [双 (三甲基甲硅烷基) 三氟乙酰胺] 试剂衍生之后，产品的纯度用气相色谱法检验。该产品含 99.21% 的甲基酯、0.32% 的甘油单酯和 0.47% 的甘油二酯。

20

实施例 6

本实施例例举了本发明基于乙醇作为醇和氢氧化钾作为碱催化剂的方法。

将 100g 含豆油和棕榈酸 (50:50 w/w) 的样品与 176mL 无水乙醇、17.5mL
25 无水四氢呋喃 (THF) 和 2.0g 的 2wt% 硫酸在 500 mL 两颈圆底烧瓶中混合，该烧瓶装有冷凝器、温度计和氯化钙保护管。该混合物在 75℃ 被加热 45

分钟。

接着将氢氧化钾溶液（4.59g 氢氧化钾溶于 27.5mL 无水乙醇中）添加进烧瓶中，并让该混合物在同样的温度下，放置 10 分钟。氢氧化钾的量应足以中和无机酸和未反应的棕榈酸，并且催化该甘油三酸酯的酯交换反

5 应。

接着采用 80℃ 的水浴，并在减压下在旋转蒸发器中将溶剂去除。由于棕榈酸乙基酯的熔点是 26 - 28℃，所以不分离甘油层。将全部混合物熔化并转移至 1L 含 400mL 1N 盐酸的分液漏斗中。剧烈摇动该混合物，并静置 2 小时，以便于相分离。将水性部分丢弃，并用热蒸馏水（4 × 250mL）将有机层清洗四遍。再将水性层丢弃，使用（~100℃）水浴，并在减压下在旋
10 转蒸发器中干燥有机层。

在用 BSTFA [双（三甲基甲硅烷基）三氟乙酰胺] 试剂衍生之后，产品的纯度用气相色谱法检验。该产品含 98.1% 的甲基酯、1.4% 的甘油单酯和 0.5% 的甘油二酯。没有检测出甘油三酯。

说明书附图

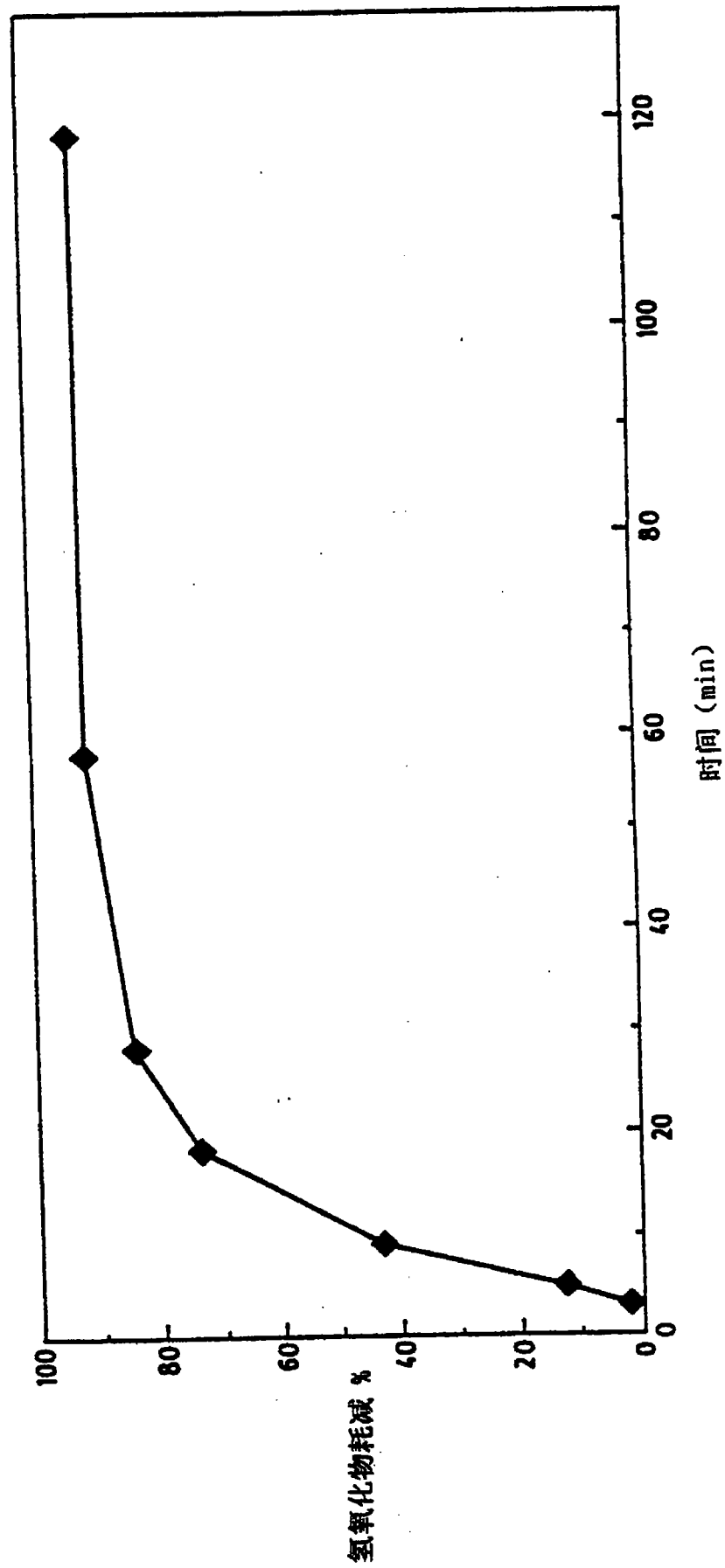


图 1

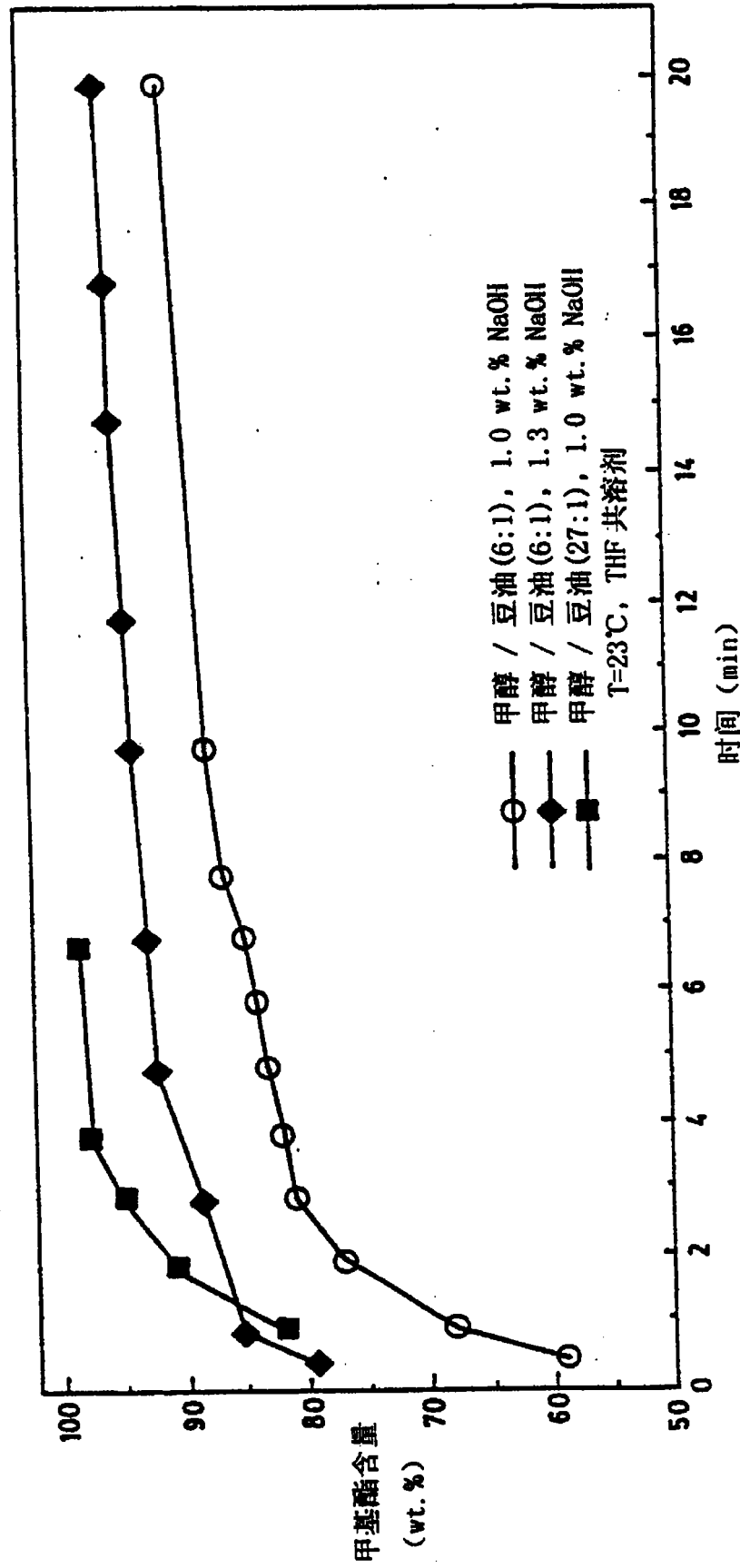


图 2